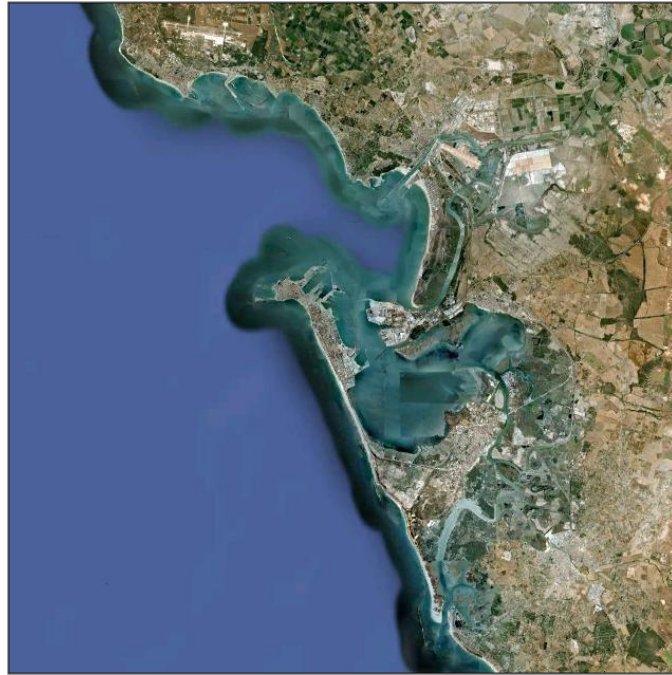


FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN CIENCIAS DEL MAR

Flujos de CO₂ agua-atmosfera en sistemas costeros

Trabajo presentado por

Ana Sierra Padilla

Puerto Real, 31 de mayo de 2013

Índice

Resumen/Abstract.....	1
Introducción.....	2
Los océanos y el cambio climático	2
Sistema del carbono inorgánico en el agua de mar.....	4
Objetivos	6
Material y Métodos.....	7
Zona de estudio	7
Muestreo y análisis	8
Flujos de CO ₂ atmósfera-océano	10
Constantes de equilibrio.....	11
Resultados.....	11
Río Guadalete	11
Caño de Sancti Petri.....	13
Río San Pedro	15
Análisis comparativo de los sistemas	16
Discusión	17
Sistema del carbono inorgánico y flujos de CO ₂	17
Contribución de las bases orgánicas	25
Conclusiones.....	28
Bibliografía.....	29

Título: Flujos de CO₂ agua-atmosfera en sistemas costeros**Resumen**

Se ha caracterizado la distribución de las distintas variables asociadas al carbono inorgánico disuelto en situaciones de invierno y primavera en 3 sistemas costeros próximos a la bahía de Cádiz: río Guadalete, caño de Sancti Petri y Río San Pedro. A partir de los valores de pH y la alcalinidad total determinada por valoración potenciométrica, se han establecido las variaciones de la concentración de carbono inorgánico, la presión parcial de CO₂ y el grado de saturación de la calcita en estos sistemas.

Los 3 sistemas actúan como fuentes de CO₂ a la atmósfera, con flujos medios de 28,3, 5,5 y 14,4 mmol m⁻² d⁻¹ para río Guadalete, caño de Sancti Petri y Río San Pedro, respectivamente. En una primera aproximación, se ha cuantificado la contribución de las bases orgánicas sobre la alcalinidad total. Su valor medio para estos sistemas es de 236 ± 40 μM. En general, las distribuciones observadas para todas las variables se encuentran afectadas por la entrada de materia orgánica de distintas fuentes (depuradora, red de drenaje de marismas o piscifactorías) en las zonas más internas de estos sistemas.

Title: Water-atmosphere CO₂ fluxes in coastal systems**Abstract**

Distributions of different variables associated to the dissolved inorganic carbon have been characterized in three coastal systems surrounding Cadiz Bay: Guadalete River, Sancti Petri tidal channel and Rio San Pedro tidal creek. Sampling was conducted in winter and spring typical situation. The inorganic carbon concentration, the partial pressure of CO₂ values and the saturation grade of calcite were obtained through measurements of alkalinity and pH by potentiometric titration.

The three systems behave as CO₂ source releasing into the atmosphere. Mean fluxes values are 28,3, 5,5 y 14,4 mmol m⁻² d⁻¹ for Guadalete River, Sancti Petri tidal channel and Río San Pedro tidal creek respectively. The organic bases contribution to the total alkalinity has been established approximately, with a mean value of 236 ± 40 μM for the tree systems. The studied variables are affected in the central zone for each system associated to different organic matter inputs, such as sewage, drainage of marshes or fish farms.

INTRODUCCIÓN

Los océanos y el cambio climático

La atmósfera terrestre está constituida por una mezcla de gases, entre los cuales destacan los conocidos como “gases invernadero” por su capacidad para regular el clima de nuestro planeta. Aunque sus concentraciones en la atmósfera son relativamente bajas en comparación con otros gases mayoritarios, poseen una elevada capacidad para la absorción de la radiación infrarroja procedente de la superficie de la Tierra y su posterior emisión no direccional produce un calentamiento de la superficie terrestre. Debido a este efecto se mantiene una temperatura global de unos 15 °C, haciendo que nuestro planeta sea un lugar más habitable. Sin la acción de estos gases invernadero, la temperatura del planeta sería 33 °C menor, por lo que no tendrían lugar las condiciones actuales que permiten el desarrollo de la vida en la Tierra (Mackenzie, 1999; Sulzman, 2000).

Desde la revolución industrial, la actividad humana está provocando un aumento de la concentración de estos gases invernadero, lo que a su vez está causando un aumento de la temperatura del planeta. Este fenómeno de calentamiento global o cambio climático se traduce actualmente en la existencia de un aumento anual de la temperatura media de 0,74 °C, más acentuado en las latitudes septentrionales donde existe una mayor industrialización. También se tiene constancia de que las regiones terrestres se han calentado más rápidamente que los océanos (IPCC, 2007a).

Entre estos gases invernadero, y si se exceptúa el vapor de agua por su origen natural, el CO₂ es el que presenta una mayor concentración y tiene un mayor efecto invernadero. Sus emisiones anuales aumentaron en torno a un 80% entre 1970 y 2004 (IPCC, 2007b), y su concentración actual alcanza valores próximos a 400 ppm (398,40 ppm en abril de 2013, observatorio de Mauna Loa, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>).

Los océanos regulan el clima del planeta mediante un intercambio continuo con la atmósfera de calor y gases con efecto invernadero (Raven et al., 2005). Si se analiza el ciclo biogeoquímico del C a escala planetaria, los océanos constituyen el principal reservorio activo de carbono. La posibilidad de intercambiar carbono en forma de CO₂ con la atmósfera, permite a los océanos amortiguar parte de las emisiones antropogénicas, convirtiéndolos en el principal sumidero de CO₂ (Raven et al, 2005). De hecho, sólo el 50 % de las emisiones de

CO₂ permanecen en la atmósfera aumentando progresivamente su concentración, lo que significa que el océano, la biosfera terrestre o una combinación de ambos, capturan la otra mitad de las emisiones, actuando como importantes sumideros (Sarmiento y Gruber, 2002; Sabine et al, 2004).

El intercambio neto de CO₂ entre la atmósfera y el océano se debe principalmente a dos mecanismos, conocidos como la “bomba biológica” y la “bomba física”. El primero consiste en el secuestro de CO₂ desde la superficie debido a la actividad fotosintética del fitoplancton, que fija este CO₂ atmosférico y lo transforma el carbono inorgánico en carbono orgánico particulado que sedimenta hacia mayores profundidades en la columna de agua. Una vez que este material particulado alcanza aguas intermedias y profundas se libera de nuevo carbono inorgánico debido a la oxidación bacteriana de los tejidos orgánicos. Dentro de este mecanismo suele incluirse la llamada “bomba de carbonato” que actúa formando carbonato cálcico biogénico en las aguas superficiales y retirándolo hacia zonas más profundas donde se disuelve en parte. Los procesos de oxidación y disolución continúan en los sedimentos superficiales hasta que finalmente, parte del carbono, tanto orgánico como inorgánico, queda preservado en los sedimentos marinos.

La “bomba física” se debe a un acoplamiento entre la solubilidad del CO₂ en el agua de mar y la circulación termohalina (Sarmiento y Gruber, 2002). La solubilidad depende de la temperatura y, por tanto, las concentraciones de CO₂ son elevadas en las aguas superficiales a altas latitudes, donde tienen lugar los procesos de formación de masas de agua profunda. El efecto combinado provoca un transporte hacia zonas profundas de masas de agua enriquecidas en CO₂ y, por tanto, con una alta concentración de carbono inorgánico disuelto (Gattuso y Hansson, 2011). Cuando estas aguas enriquecidas en CO₂ afloran en latitudes ecuatoriales, el aumento de la temperatura provoca una disminución de la solubilidad, que hace que estas zonas se comporten como fuentes de CO₂ a la atmósfera.

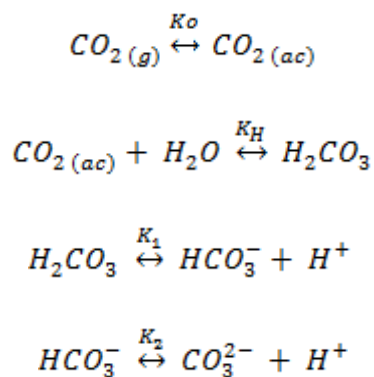
Las zonas costeras, aunque sólo suponen un 7 % de la superficie de los océanos, constituyen las áreas más activas geoquímica y biológicamente de la biosfera e intercambian importantes cantidades de materia y energía con los océanos (Gattuso et al., 1998). Se caracterizan por su elevada productividad (más del 20% de la productividad primaria oceánica; Wollast, 1998) y por recibir importantes cantidades de materia orgánica y nutrientes, fundamentalmente a través de los ríos (Gibbs, 1981; Mantoura *et al.*, 1991). Una parte importante de la materia orgánica que accede a estos sistemas (90% de las entradas fluviales y un 10-50% de la

productividad primaria) se incorpora a los sedimentos (Suess, 1980; Gibbs, 1981; Wollast, 1991; Canfield, 1993). Debido a estos aportes de materia orgánica particulada y a las elevadas tasas de sedimentación, la remineralización bentónica constituye uno de los flujos más intensos en el ciclo del C en estas zonas.

El conocimiento actual del ciclo del carbono en los sistemas litorales es limitado, fundamentalmente debido a la dificultad de extrapolar los resultados obtenidos en estudios concretos a zonas litorales más amplias. Gattuso et al. (1998) han realizado una amplia revisión de la información disponible, incluyendo la cuantificación de procesos como la producción primaria, respiración, calcificación, almacenamiento de carbono y el intercambio con sistemas adyacentes. En las conclusiones de su trabajo, se pone de manifiesto la enorme complejidad de unificar el comportamiento de los sistemas litorales, como consecuencia de la propia variabilidad intrínseca que estos poseen.

Sistema del carbono inorgánico en el agua de mar

El CO₂ además de disolverse en el agua de mar, también reacciona con esta, formando ácido carbónico (H₂CO₃), bicarbonato (HCO₃⁻) y carbonato (CO₃²⁻). Estas especies químicas constituyen el sistema del carbono inorgánico en el agua de mar. Las reacciones en las que interviene el CO₂ en el agua de mar se representan según el siguiente conjunto de equilibrios:



De estas especies, los iones bicarbonato y carbonato son los más abundantes y constituyen el 99% del carbono inorgánico presente en los océanos (Wanninkhof y Feely, 1998).

Las concentraciones de las diferentes especies del sistema del carbónico no se pueden medir directamente, pero se pueden calcular a partir de medidas experimentales de pH, alcalinidad total (AT), presión parcial de CO₂ (pCO₂) y carbono inorgánico disuelto (CID). De esta

forma, a partir de dos de estas medidas, y de las constantes de equilibrio que interrelacionan las concentraciones de las distintas especies, se puede resolver cuantitativamente el sistema del carbono inorgánico en el agua de mar (Riley y Skirrow, 1965).

La alcalinidad total es una magnitud experimental, que ha sido utilizada ampliamente junto con el pH para establecer la especiación del carbono inorgánico disuelto en el agua de mar. Se define como "el número de moles de ion hidrógeno equivalentes al exceso de aceptores de protones (bases formadas a partir de ácidos débiles con una constante de disociación $K < 10^{-4.5}$) en un kilogramo de agua de mar" (Dickson, 1981). Considerando los principales equilibrios ácido-base presentes en el agua de mar, AT se puede formular como:

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO(OH)}_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}^+] + [\text{bases minoritarias}] - [\text{ácidos minoritarios}]$$

Los corchetes representan las concentraciones totales de las distintas especies en solución, siendo $[\text{H}^+]$ la concentración de protones libres. Los términos finales de la ecuación indican la influencia sobre AT de especies químicas no definidas (Kim y Lee, 2009).

La alcalinidad total es un parámetro que se ha considerado conservativo en aguas oceánicas (Dickson et al., 1987), usándose como trazador en estudios de masas de agua (Goyet y Brewer, 1993). Sin embargo, en ambientes costeros pueden ocurrir numerosas reacciones que consumen o producen ácidos y bases afectando a los valores de AT. Así la proliferación masiva de microalgas (que liberan compuestos orgánicos disueltos que contribuyen al valor de la AT) y reacciones como la fotosíntesis/respiración o la disolución/precipitación de carbonato cálcico pueden causar cambios significativos en AT.

Los ácidos y bases orgánicos tienen un efecto poco significativo sobre los valores de AT en aguas oceánicas. Sin embargo, en sistemas costeros la materia orgánica puede contribuir a AT y CID hasta unos valores equivalentes a 100 – 200 μM (Hernández-Ayón et al, 2007). Por ello es importante evaluar las posibles fuentes de error introducidas por la presencia de estas sustancias en la cuantificación de AT. Para minimizar éstos errores, Hernández-Ayón et al. (2007) proponen un método basado en una valoración potenciométrica, donde se cuantifican los 2 puntos de equivalencia mediante un método diferencial, y que permite evaluar la influencia de las bases orgánicas sobre AT y CID. Este procedimiento aumenta los límites de confianza en los valores de CID y AT en comparación con los sistemas tradicionales de

cálculo de AT basados en el segundo volumen de equivalencia correspondiente a la transformación de HCO_3^- en CO_2 (Muller y Bleie, 2008).

La incertidumbre en los valores de AT sociada a la presencia de bases orgánicas también se traslada al valor de pCO_2 cuando se calcula a partir de la AT y el pH. En este sentido, Valiente (2012) en un estudio realizado en sistemas costeros del Parque Natural Bahía de Cádiz y cultivos de microalgas, encontró un error medio de un 6,8% en el valor de pCO_2 al no considerar la contribución de las bases orgánicas sobre la cuantificación de AT.

Objetivos

El objetivo general de este trabajo consiste en caracterizar la dinámica del carbono inorgánico en 3 sistemas costeros del Parque Natural Bahía de Cádiz en situaciones de invierno y primavera. Para su realización se han formulado los siguientes objetivos específicos:

- Establecer las variaciones longitudinales de AT y pH en los 3 sistemas (Río San Pedro, caño de Sancti Petri y río Guadalete) en condiciones de invierno y primavera, analizando la influencia de las características hidrodinámicas y el impacto antropogénico sobre sus distribuciones.
- Caracterizar la influencia de las bases orgánicas sobre la alcalinidad total en estos sistemas costeros, y analizar en su caso la existencia de variaciones estacionales.
- Estimar los flujos agua-atmósfera de CO_2 en estos sistemas, interpretando las variaciones observadas, y establecer las emisiones netas que se producen en las condiciones estudiadas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Zona de estudio

El estudio se ha realizado en tres sistemas costeros del Parque Natural Bahía de Cádiz: el río Guadalete, el Río San Pedro y el caño de Sancti Petri (Figura 1).

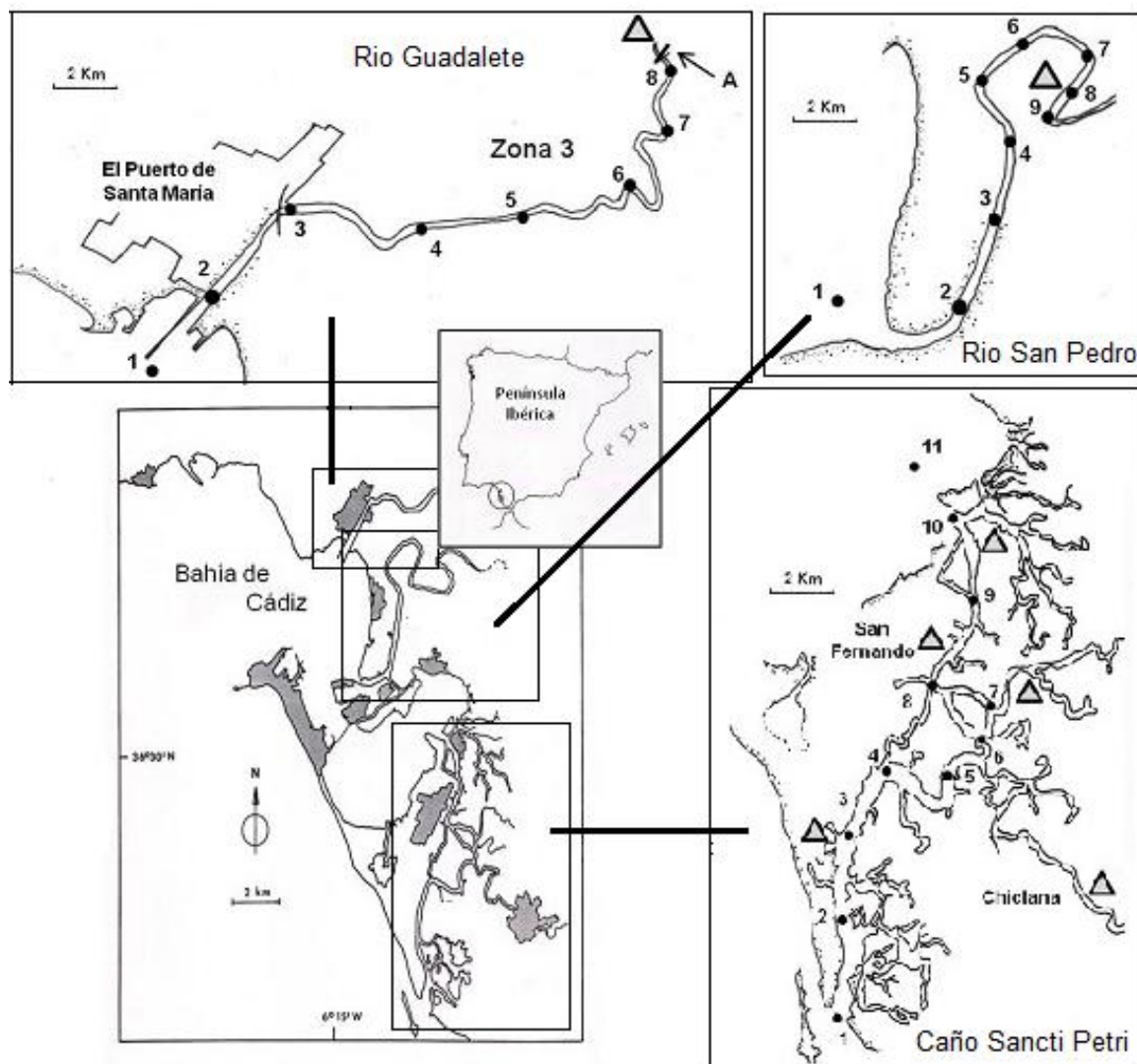


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo en las tres zonas de estudio. Los triángulos indican zonas de entrada de materia orgánica.

El río Guadalete con una cuenca de 3766 Km² y de 157 km de longitud, desemboca en la Bahía de Cádiz. Desde la década de los sesenta del siglo pasado este río ha sido sometido a una intensa contaminación, debido a descargas urbanas, industriales y agrícolas, y al vertido

de las aguas residuales tratadas de diferentes ciudades, con una población total en torno a los 400,000 habitantes (Campana et al, 2005). En esta cuenca se establecieron 8 estaciones de muestreo a lo largo de 18 km desde la desembocadura del río en la bahía hasta el represamiento que existe en las proximidades de la depuradora.

El Río San Pedro aunque antiguamente era una de las bocas por las que desembocaba al mar el río Guadalete, constituye en la actualidad un brazo de mar ya que su cauce se interrumpió varios kilómetros río adentro con motivo de las obras de desecación de esta zona de marisma. La configuración morfobatimétrica del caño se ha visto frecuentemente afectada por las actividades humanas que se han desarrollado en su entorno (construcciones, industria salinera, acuicultura y actividades recreativas, entre otras). El caño se encuentra delimitado lateralmente por la barra arenosa de Valdelagrana en su flanco occidental y por el pinar de La Algaida hacia el este (González et al, 2010). La morfología actual es la de un canal semicerrado de 4 m de profundidad media, 12 km de longitud y 150 m de anchura media. En este caño mareal se distribuyeron 9 estaciones de muestreo.

El caño de Sancti Petri es un canal de flujo-reflujo de mareas que se extiende desde el saco interior de la Bahía de Cádiz hasta el Océano Atlántico. Con una longitud de 17 km, este canal se conecta con caños menores que abastecen de agua a grandes zonas inundables. El cauce del canal presenta un área central más profunda y zonas muy someras a ambos márgenes (Vidal y Tejedor, 2005). En este sistema se han establecido un total de 11 estaciones.

Muestreo y análisis

Se realizaron dos muestreos en cada sistema estudiado, uno en invierno y otro en primavera. El muestreo de invierno se llevó a cabo en Febrero de 2013: el día 25 en el río Guadalete, el 26 en el caño de Sancti Petri y el 27 en el río San Pedro. El muestreo de primavera se realizó en Mayo de 2013: en el río San Pedro el día 7, en el caño de Sancti Petri el día 8 y en el río Guadalete el día 9 de mayo.

Las medidas de pH y AT se realizaron con dos valoradores automáticos (Metrohm 905 y Metrohm 794) provistos de electrodos combinados de vidrio (Metrohm, ref. 6.028.300 y Metrohm, ref 6.0210.100, respectivamente) y calibrados previamente en la escala total. Como solución valorante se utilizó HCl 0,1 M, preparado en NaCl 0,7 M para evitar cambios

importantes de la fuerza iónica durante la valoración. Se factorizó utilizando material de referencia suministrado por A. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, EEUU, Batch #107).

Las muestras se analizaron por cuatuplicado y fueron previamente filtradas utilizando filtros de fibra de vidrio (Whatman GF-F, 0,7 μm). Las cantidades de muestra a analizar se pesaron con una balanza analítica ($\pm 0,1$ mg), utilizándose una cantidad próximas a 50 g para las dos replicas analizadas en el valorador Metrohm 794 y de 100 g para las muestras analizadas en el otro equipo de valoración (Metrohm 905).

Para el cálculo de la AT se determinó el segundo punto de equivalencia mediante la aplicación de una función de Gran a la parte ácida de la curva de valoración. El algoritmo matemático de cálculo contempla la influencia de los principales equilibrios ácido-base sobre el valor de la concentración de carbono inorgánico. Por tanto, a partir de este punto de equivalencia (V_{e2}), y conociendo la concentración del ácido usado en la valoración (C_A) y el volumen de muestra utilizado (V_0), se calcula la AT:

$$AT = \frac{V_{e2} \cdot C_A}{V_0}$$

En la figura 2 se muestra a modo de ejemplo una curva de valoración típica de agua de mar. Se ha empleado una estrategia de valoración monotónica, con adiciones de ácido de 0,015 μL , de forma que se obtiene un conjunto de medidas experimentales lo suficientemente elevado para aplicar técnicas diferenciales para la cuantificación de los puntos de equivalencia.

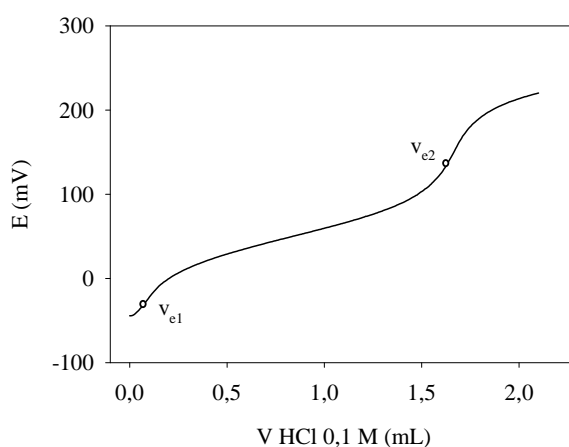


Figura 2. Curva de valoración de una muestra de agua de mar con HCl 0,1 M. Se han marcado la posición de los 2 puntos de equivalencia del sistema del carbono inorgánico.

La concentración de carbono inorgánico disuelto (CID) se ha calculado a partir de los 2 puntos de equivalencia del sistema del carbono inorgánico. El valor del CID obtenido de este modo no se ve afectado por la contribución de las bases orgánicas presentes en el agua de mar (Hernández-Ayón et al., 2007). En este caso, V_{e1} es el primer punto de equivalencia correspondiente a la formación de HCO_3^- a partir de CO_3^{2-} y se ha obtenido aplicando un método diferencial a la curva de valoración potenciométrica:

$$CID = (V_{e2} - V_{e1}) \cdot C_A / V_0$$

Para conocer la contribución de las bases orgánicas (CBO) es necesario calcular la alcalinidad total corregida (ATc) a partir de los valores de CID y pH inicial. Esta ATc no se ve afectada por las bases orgánicas presentes en el agua de mar y en ella no se consideran las concentraciones de las especies correspondientes a los nutrientes y al sulfuro ya que no aportan variaciones significativas en su valor y por lo tanto, la CBO se obtiene mediante la diferencia entre AT y ATc:

$$CBO = AT - AT_c$$

Flujos de CO_2 atmósfera-océano

A partir de la base de datos disponible de presión parcial de CO_2 en las aguas superficiales puede realizarse una estimación de los flujos de CO_2 en la interfase atmósfera-océano en las zonas de estudio, para ello fue utilizada la siguiente expresión:

$$F = k \alpha (p\text{CO}_{2\text{SW}} - p\text{CO}_{2\text{ATM}})$$

Donde k (cm h^{-1}) es la velocidad de transferencia del gas, α es la solubilidad del CO_2 (Weiss, 1974), $p\text{CO}_{2\text{SW}}$ es la presión parcial de gas disuelto en el agua, y $p\text{CO}_{2\text{ATM}}$ es la presión parcial atmosférica del CO_2 . Un flujo positivo indica transferencia del gas del agua a la atmósfera. La velocidad de transferencia del CO_2 (k) fue calculada usando la parametrización propuesta para sistemas costeros por Carini et al. (1996). Los datos de velocidad del viento han sido proporcionados por el Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera (IFAPA, Junta de Andalucía). Se puede disponer de los datos online en <http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/ifapa/ria/servlet/FrontController>.

El valor de $p\text{CO}_2$ en la atmósfera, 395,74 μatm , se ha obtenido a partir del promedio mensual de enero hasta abril de 2013 y ha sido proporcionado por el observatorio Mauna Loa (Hawái), tomado del National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA Research). Los datos están disponibles online: ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/trends/co2_weekly_mlo.txt. Los valores de presión parcial de CO_2 en el agua se obtuvieron a partir de los valores de AT y pH medidos en cada muestra.

Constantes de equilibrio

Para el sistema del carbono, se han utilizado las constantes de disociación del carbónico propuestas por Lueker et al. (2000). Como parte de los algoritmos utilizados en la formulación de las funciones de Gran, se ha empleado el siguiente conjunto de constantes de equilibrio: constante de disociación del ácido bórico (Dickson, 1990), constante de disociación del HSO_4^- (Dickson, 1990), constante de disociación del HF (Dickson y Riley, 1979) y el producto iónico del agua (Millero, 1995). Por otra parte, para el cálculo del grado de saturación del carbonato cálcico se ha utilizado la expresión del producto de solubilidad propuesta por Mucci (1983).

Las medias se han comparado utilizando un análisis estadístico t-Student.

RESULTADOS

Los resultados de las variables experimentales se van a presentar diferenciando las tres zonas de estudio y analizando en cada caso las variaciones estacionales observadas.

Río Guadalete

En la figura 3 se muestra la variación con respecto a la distancia a la desembocadura de la temperatura, salinidad, pH y alcalinidad total medidas en el agua superficial del río Guadalete durante invierno y primavera. En el muestreo de invierno, la temperatura disminuye desde la desembocadura hacia el interior, con un intervalo de variación de 2,1 °C entre valores extremos. En primavera, el comportamiento es el contrario y su variación es menor (1,4 °C).

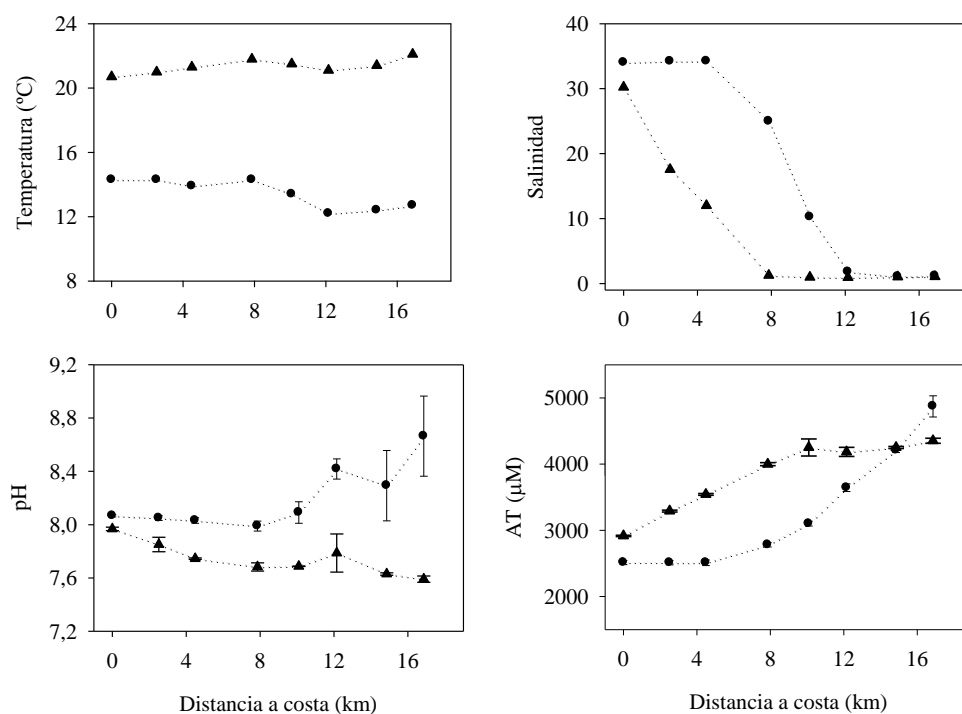


Figura 3. Variación respecto a la distancia a la desembocadura de temperatura (°C), salinidad, pH y alcalinidad total (AT) en el río Guadalete (• Invierno, ▲ Primavera).

En ambas estaciones del año, la salinidad disminuye desde la desembocadura hasta la zona más interna, aunque en primavera la disminución es más intensa que en invierno. Varían desde un valor de 34,03 a 1,17 en invierno y de 30,22 a 1,07 en primavera.

Los datos de pH presentan una tendencia a disminuir hacia el interior en primavera, presentando un valor de 7,59 en la estación más interna. Por el contrario, en invierno sus valores permanecen prácticamente constantes en las primeras estaciones prácticamente constantes, para después aumentar alcanzando un valor de 8,66 en la estación más interna. La alcalinidad total aumenta desde la desembocadura hacia el interior en las dos estaciones del año estudiadas, encontrándose en primavera los valores más elevados, con un intervalo de variación comprendido entre 2915,9 y 4353,4 μM , aunque en invierno es cuando se alcanza el valor máximo en el sistema, correspondiente a 4873 μM en la estación más interna.

En la Tabla 1 se presentan los valores medios y la desviación estándar de las variables medidas en río Guadalete durante los muestreos de invierno y primavera. El valor medio de temperatura es mayor durante el muestreo de primavera, 21,4°C, y con una menor desviación estándar de los datos ($\pm 0,4$) en comparación con invierno ($13,4 \pm 0,9$), existiendo diferencias

significativas entre las medias ($p < 0,01$). El valor medio de salinidad es mayor en invierno, 17,11, y presenta una desviación estándar más elevada ($\pm 15,69$) en comparación con los resultados obtenidos en primavera ($8,13 \pm 10,97$), aunque no se encuentran diferencias significativas entre ambas medias ($p = 0,08$). Lo mismo ocurre con el pH, los valores son más elevados en invierno y con una desviación estándar mayor ($8,20 \pm 0,24$) en comparación con los resultados obtenidos en primavera ($7,74 \pm 0,12$). A diferencia de la salinidad, los valores medios de pH son significativamente diferentes ($p < 0,01$). Los valores de AT son más elevados en primavera con un valor medio de $3849 \mu\text{M}$, aunque presentan una desviación menor que en invierno. Entre los valores de AT no existen diferencias significativas, hecho que se repite en el resto de sistemas estudiados.

Tabla 1. Valores medios y desviación estándar de temperatura, salinidad, pH y alcalinidad total durante invierno y primavera en el río Guadalete.

Estación	t (°C)	Salinidad	pH	AT (μM)
Invierno	$13,4 \pm 0,9$	$17,71 \pm 15,69$	$8,20 \pm 0,24$	3268 ± 893
Primavera	$21,4 \pm 0,4$	$8,13 \pm 10,97$	$7,74 \pm 0,12$	3849 ± 533

Caño de Sancti Petri

En esta segunda zona de estudio se aprecia como la temperatura aumenta con la distancia a la desembocadura en primavera, con un intervalo de variación comprendido entre $18,8$ y $22,7$ °C, mientras que en invierno disminuye hasta la estación 8, que presenta un valor mínimo de $11,3$ °C, y posteriormente tiende a aumentar hasta alcanzar $13,4$ °C (Figura 4). La salinidad disminuye hacia el interior del caño en invierno, presentando un valor mínimo de $19,76$ en la zona central, volviendo a aumentar progresivamente en las estaciones más cercanas al saco interno de la bahía de Cádiz. En primavera se observa el mismo comportamiento aunque menos acusado, con un valor mínimo de $33,18$ en la zona central. En lo que se refiere al pH, se observa una disminución hacia la zona central del caño, alcanzando un valor mínimo de $7,81$. A partir de esta estación, vuelve a aumentar hacia la bahía de Cádiz. En invierno, el pH disminuye hasta la estación 4, a partir de la cual, empieza a aumentar, mostrando un valor de $8,10$ en la parte más cercana a la bahía de Cádiz. La AT presenta el mismo comportamiento

en ambos muestreos, con un valor máximo en la zona central, cercano a 3200 μM , y una disminución hacia los extremos.

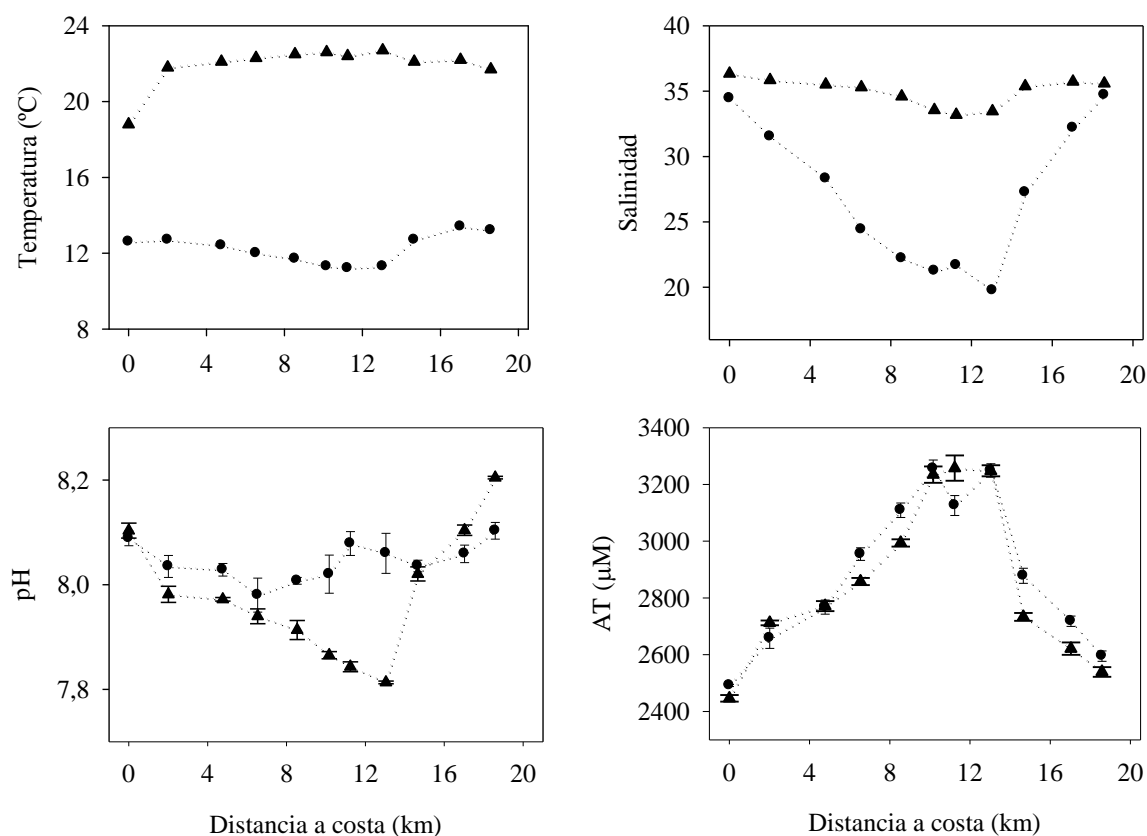


Figura 4. Variación con la distancia a la desembocadura en el Atlántico de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), salinidad, pH y alcalinidad total (AT) en el Caño de Sancti Petri (• Invierno, ▲ Primavera).

Los valores medios y la desviación estándar de las variables medidas en el caño de Sancti Petri se encuentran recogidos en la Tabla 2. Tanto los valores de temperatura como de salinidad son más elevados en primavera, existiendo diferencias significativas entre invierno y primavera en ambas variables ($p < 0,01$). La desviación estándar de los datos medios que presenta la temperatura es mayor en primavera ($\pm 1,1^{\circ}\text{C}$), mientras que la salinidad presenta un mayor intervalo de variación en invierno ($\pm 5,54$). A diferencia de lo que ocurre con la temperatura y salinidad, el valor del pH es mayor en invierno que en primavera, y presenta una mayor variabilidad en el muestreo de Febrero ($\pm 0,12$). En este sistema no existen diferencias significativas entre los datos medios de pH ($p = 0,04$). Los datos medios de AT no presentan diferencias significativas en las dos estaciones del año estudiadas ($p = 0,38$).

Tabla 2: Valores medios y desviación estándar de temperatura, salinidad, pH, alcalinidad total en el agua superficial durante invierno y primavera en el Caño de Sancti Petri.

Estación	t (°C)	Salinidad	pH	AT (μM)
Invierno	12,2 ± 0,8	27,06 ± 5,54	8,05 ± 0,04	2891 ± 267
Primavera	21,9 ± 1,1	34,95 ± 1,08	7,98 ± 0,12	2856 ± 290

Río San Pedro

En este sistema los valores de temperatura presentan un intervalo de variación a lo largo del cauce inferior al de los otros sistemas, pues varían entre 11,0 y 12,7 °C en invierno y entre 20,4 y 21,8 °C en primavera, como se puede observar en la figura 5. En primavera los valores aumentan hacia el interior, mientras que en invierno disminuyen. En los dos muestreos realizados, la salinidad disminuye desde la desembocadura hacia el interior, desde una salinidad de 35,14 en invierno y de 34,63 en primavera hasta 26,3 y 30,7 respectivamente. En invierno y primavera el pH presenta el mismo comportamiento, con valores más elevados en invierno. Se observa una disminución del valor de pH desde la desembocadura del caño hasta la estación 4, para posteriormente aumentar hacia el interior, donde alcanza valores de 7,97 y 7,80 en invierno y primavera respectivamente. La AT tiene el mismo comportamiento en las dos situaciones del año estudiadas. Presenta un valor mínimo cercano a 2500 μM en la entrada del caño, aumentando hacia el interior, donde se alcanzan unos valores máximos de 3163 μM en invierno y de 3233 μM en primavera.

Los datos medios de temperatura, salinidad, pH y AT junto con su desviación se presentan en la Tabla 3. En primavera se aprecian valores más elevados de temperatura y salinidad, 21,1 °C y 31,88 respectivamente, con una desviación estándar menor que en invierno. Los valores medios de temperatura presentan diferencias significativas ($p < 0,01$), en contraste, con los valores de salinidad que no presentan tales diferencias. El pH presenta un valor medio mayor en invierno, 7,94, en comparación al obtenido en primavera de 7,77. Al comparar estos valores medios en cada estación del año, se obtiene que existen diferencias significativas entre ambos ($p < 0,01$). En este sistema, los valores medios de AT, son ligeramente superiores en primavera que en invierno, observándose también una mayor variación entre los datos, aunque las medias no son significativamente diferentes.

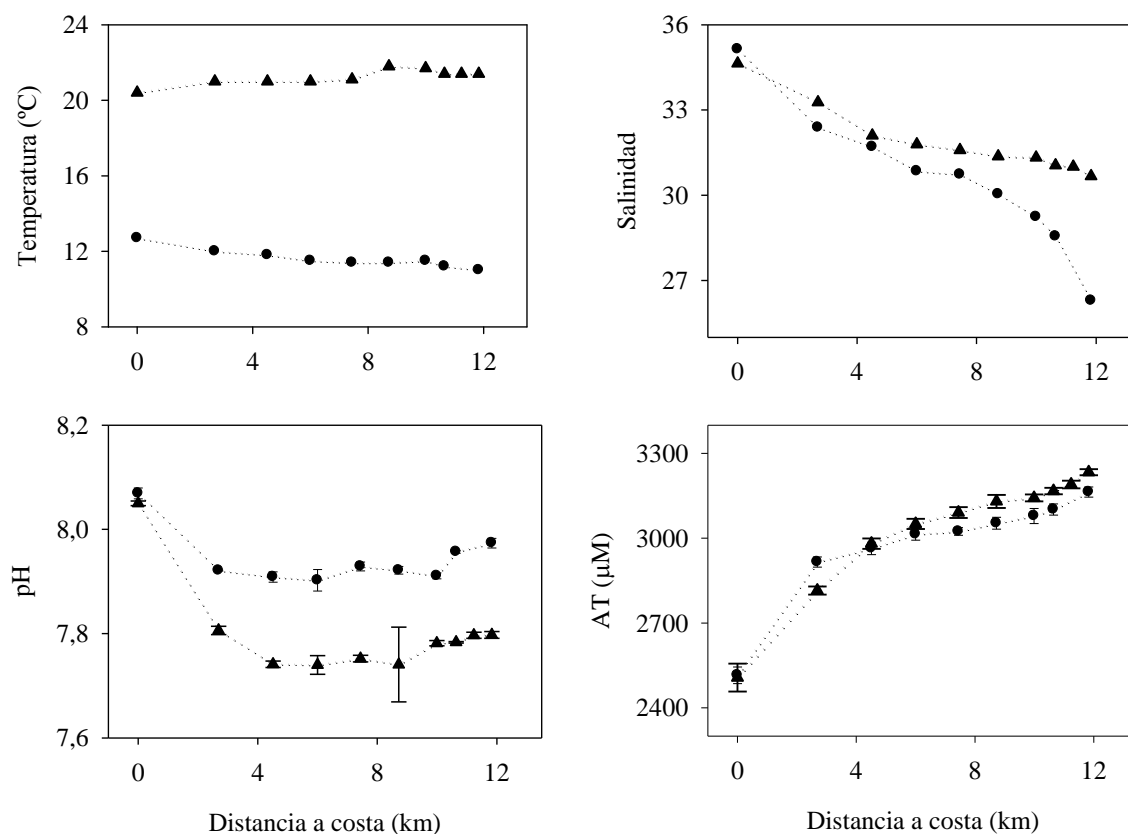


Figura 5. Variación respecto a la distancia a la desembocadura de temperatura (°C), salinidad, pH y alcalinidad total (AT) en el Río San Pedro (• Invierno, ▲ Primavera).

Tabla 3: Valores medios y desviación estándar de temperatura, salinidad, pH y alcalinidad tota durante invierno y primavera en el Río San Pedro.

Estación	t (°C)	Salinidad	pH	AT (μM)
Invierno	11,6 ± 0,5	30,55 ± 2,50	7,94 ± 0,05	2981 ± 190
Primavera	21,1 ± 0,4	31,88 ± 1,21	7,77 ± 0,03	3031 ± 220

Análisis comparativo de los sistemas

De los tres sistemas costeros estudiados, el río Guadalete es el único que tiene carácter estuárico, de ahí que sea el que presente unas mayores variaciones de salinidad a lo largo de su cauce (33 unidades en invierno). Los otros dos sistemas, sin embargo, al ser dos brazos de mar presentan unas diferencias máximas de salinidad de 15 y 9 en el caño de Sancti Petri y el Río San Pedro, respectivamente. Paralelamente el río Guadalete, es el que presenta los valores

más altos de alcalinidad total y con una mayor variación estacional de pH y AT. Concretamente, si se consideran los valores medios de cada muestreo realizado, la AT en el río Guadalete presenta una diferencia de 581 μM y el pH de 0,5 unidades. Sin embargo, en el caño de Sancti Petri y Río San Pedro apenas hay variaciones de estas variables en los muestreos realizados en invierno y primavera (35 y 50 μM para la AT y 0,07 y 0,18 para el pH en el caño Sancti Petri y Río San Pedro, respectivamente). En las tres zonas estudiadas el pH presenta valores más elevados en invierno que en primavera.

DISCUSIÓN

Sistema del carbono inorgánico y flujos de CO_2

En la figura 6 se representa la variación de las variables del carbónico calculadas (CID, HCO_3^- , CO_3^{2-} y pCO_2), el flujo de CO_2 y grado de saturación de la calcita (Ω_{Cal}) con la distancia a la desembocadura en el río Guadalete. Los valores de CID aumentan hacia el interior del sistema, con valores más elevados en primavera que en invierno. En la figura 8 se muestra la evolución de CID frente a la salinidad. En las cinco estaciones más próximas a la desembocadura, CID presenta una alta linealidad ($r^2 = 0,984$ y $r^2 = 0,971$ para invierno y primavera respectivamente) indicando un comportamiento conservativo. Sin embargo, las estaciones más internas presentan una mayor dispersión de valores como consecuencia del efecto conjunto de la disolución de materiales calcáreos y a los aportes de la planta de depuración. En primavera, las intensas lluvias ocurridas en la zona dan lugar a una intensa disolución de las rocas calcáreas de la cuenca, lo que provoca unas concentraciones más elevadas de CID. Este hecho ha sido descrito para otros estuarios de las costas andaluzas (De la Paz et al., 2007). El HCO_3^- es la especie química más abundante del sistema del carbono inorgánico, constituyendo un porcentaje próximo al 90% del CID y muestra la misma tendencia que éste. Este comportamiento se repite en el resto de sistemas estudiados.

La concentración de CO_3^{2-} disminuye en primavera hacia el interior del sistema. Sin embargo, en invierno esta disminución se produce hasta la estación 6 a partir de la cual aumenta la concentración alcanzándose un valor máximo de 498 μM en la última estación. Este incremento, se debe a un aumento del pH en las estaciones finales (entre 0,3-0,7 unidades), y es consecuencia de una mayor actividad fotosintética justo en esta parte final del cauce donde

se han medido valores máximo de clorofila superiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para este mismo muestreo (Burgos, comunicación personal). El grado de saturación de la calcita (Ω_{Cal}) presenta el mismo comportamiento que la concentración de CO_3^{2-} , con valores más elevados en invierno. Todos los datos son superiores a 1, indicando que las aguas superficiales están sobresaturadas de carbonato cálcico. Este comportamiento es típico del agua de mar superficial (Mucci, 1983).

Los valores de pCO_2 en el río Guadalete son más elevados en primavera que en invierno, con valores comprendidos entre 655 y 3778 μatm y 193 y 618 μatm respectivamente, y se encuentran dentro del intervalo de pCO_2 obtenidos en otros estudios realizados en estuarios de la península Ibérica (Ortega *et al.*, 2005; De la Paz *et al.*, 2007, Visintini, 2012). Las variaciones de pCO_2 y de los flujos de CO_2 presentan una tendencia similar. En el muestreo realizado en mayo, estas dos variables muestran un aumento progresivo desde la desembocadura hacia el interior del río. Este comportamiento ha sido observado por diversos autores en otros estuarios (Kempe *et al.*, 1991, Frankignoulle *et al.*, 1998; Abril *et al.*, 2000, Ortega *et al.*, 2005) en los que en las estaciones más salinas, debido a la alta actividad fotosintética y a la disminución de la solubilidad del CO_2 , presentan valores más pequeños de pCO_2 . Sin embargo, en invierno tanto pCO_2 como los flujos presentan un aumento en las cinco estaciones próximas a la desembocadura, para después disminuir en zona más interna. Este descenso de pCO_2 en la parte final del cauce se debe a la actividad fotosintética presente en las aguas superficiales de las estaciones internas como se comentó anteriormente. Como consecuencia, en esta zona se encuentran valores negativos del flujo de CO_2 , comprendidos entre $-0,3$ y $-7,1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. En el resto del sistema los flujos son positivos, al igual que ocurre en el muestreo de primavera con los flujos que varían entre $6,2$ y $88,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Los flujos encontrados en el río Guadalete están dentro del intervalo de los calculados por otros autores en otros sistemas estuáricos europeos (Borges y Frankignoulle, 2002; 2003; Algesten *et al.*, 2004; Ortega, *et al.*, 2005).

En un estudio realizado por Visintini (2012) en este mismo sistema en el verano, obtuvo valores de pCO_2 comprendidos entre 513 y 2075 μatm , con un aumento progresivo hacia el interior del sistema. Esta tendencia es semejante a la encontrada en este estudio en la situación de primavera.

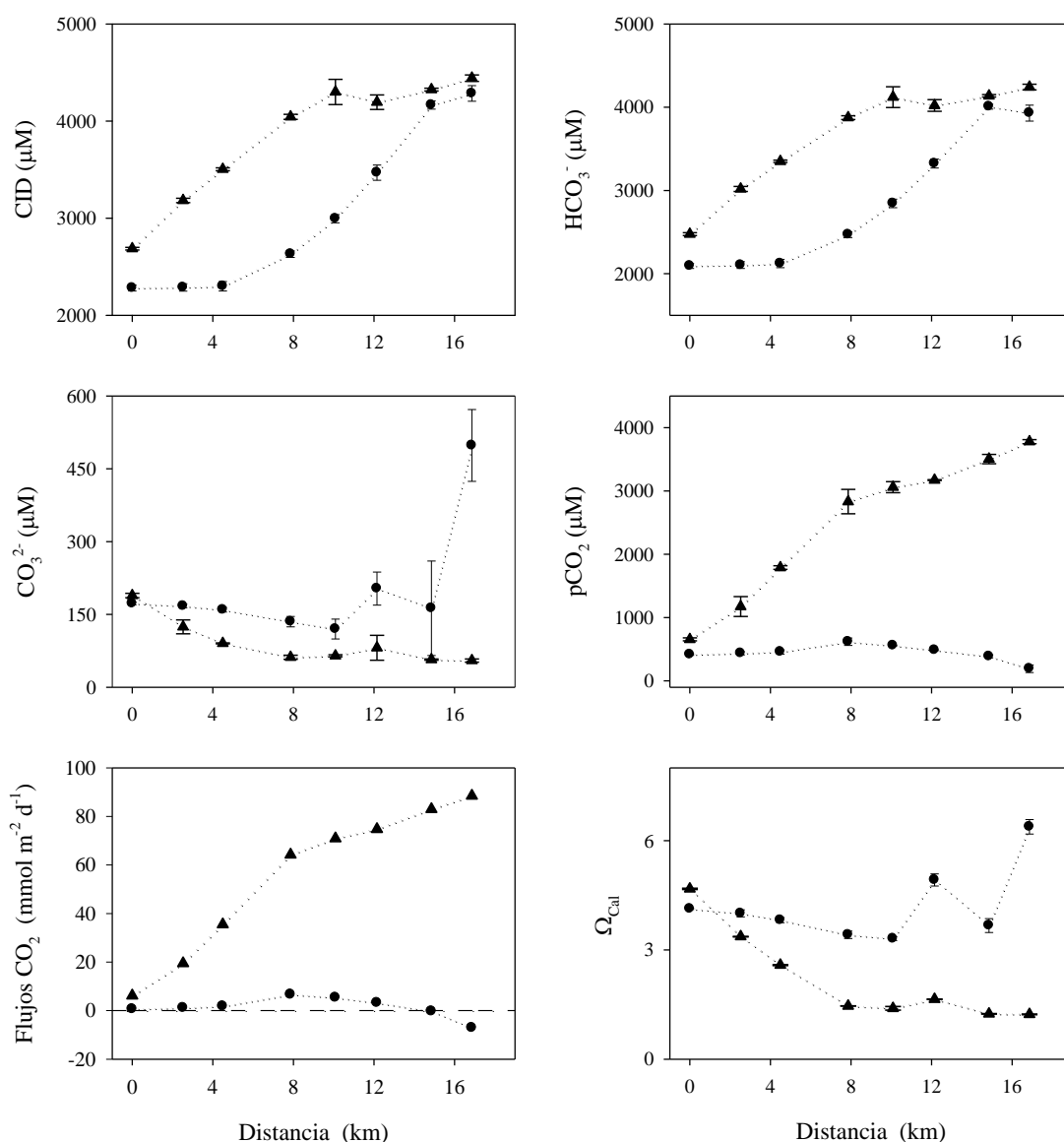


Figura 6. Variación respecto a la distancia a la desembocadura de carbono inorgánico disuelto (CID), la concentración de bicarbonato (HCO_3^-), la concentración de carbonato (CO_3^{2-}), la presión parcial de CO_2 en el agua (pCO_2), los flujos de CO_2 y el grado de saturación de la calcita (Ω_{cal}) en el río Guadalete (• Invierno, ▲ Primavera).

En la figura 8 se puede observar cómo, tanto en primavera como en invierno, el CID presenta unos máximos en la zona central y disminuyen hacia los extremos en el caño de Sancti Petri. Los valores máximos alcanzados de CID son similares en invierno y primavera (3115 μM y 3048 μM , respectivamente). Esta distribución se encuentra controlada por la hidrodinámica del sistema. El caño de Sancti Petri intercambia agua con las mareas a través de sus dos extremos, mientras que la zona central es más somera y experimenta una menor renovación de sus aguas. Esta zona recibe aportes de marismas adyacentes a través de la red de caños

secundarios, y además, las estaciones centrales se encuentran afectadas por la desembocadura del río Iro, proveniente de la ciudad de Chiclana de la Frontera, cuyas aguas poseen una elevada carga de materia orgánica y nutrientes. Estos afluentes que convergen en la zona central del caño poseen elevadas concentraciones de CID como consecuencia del efecto de una intensa mineralización de la materia orgánica en zonas muy someras.

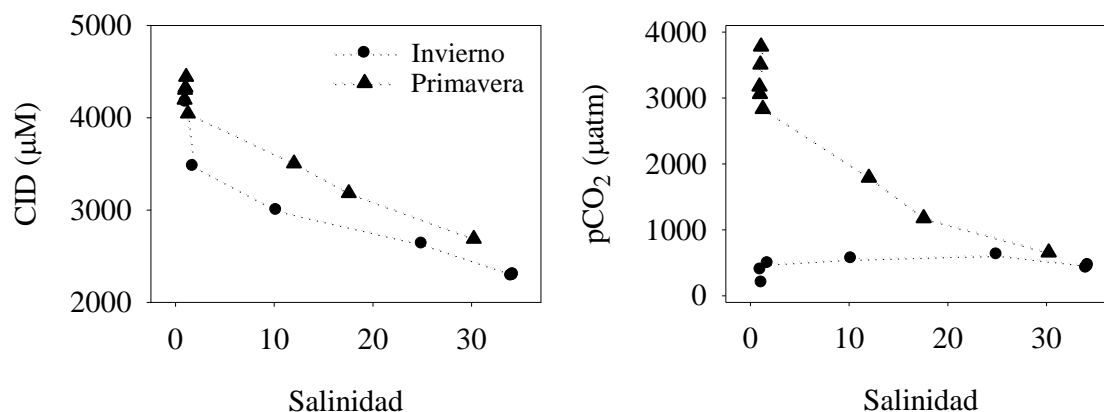


Figura 7. Evolución del carbono inorgánico disuelto (CID) y presión parcial de CO_2 con la salinidad en el río Guadalete.

La concentración de CO_3^{2-} disminuye en ambos muestreos hacia la zona central, y posteriormente vuelven a aumentar sus valores. Puesto que el CID experimenta una distribución contraria, estas variaciones se encuentran relacionadas con la disminución del pH en la zona central, que es también consecuencia de los procesos de oxidación de materia orgánica. Al estar condicionado por la concentración de CO_3^{2-} , Ω_{Cal} muestra un comportamiento similar. Los valores de primavera son mayores que los de invierno, variando en el primer caso entre 4,30 y 6,82, y entre 3,24 y 4,44 en invierno, por lo que, para este sistema se encuentra sobresaturado con respecto al CaCO_3 .

La concentración de CO_2 en el agua se encuentra en gran medida determinada por el pH. De esta forma, tanto pCO_2 como los flujos con la atmósfera también presentan un claro aumento en la zona interior del caño, siguiendo una variación inversa al pH y a la concentración de CO_3^{2-} . En la zona central se alcanzan valores máximos de pCO_2 y flujos que son superiores en primavera (1071 μatm , 14,98 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) en comparación con la situación de invierno (694 μatm , 10,78 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Estos valores de pCO_2 y flujos se encuentran dentro del intervalo

de variación descritos previamente para este sistema (Visintini, 2012) o para otros sistemas costeros, como el estuario del río York (Raymond et al., 2000).

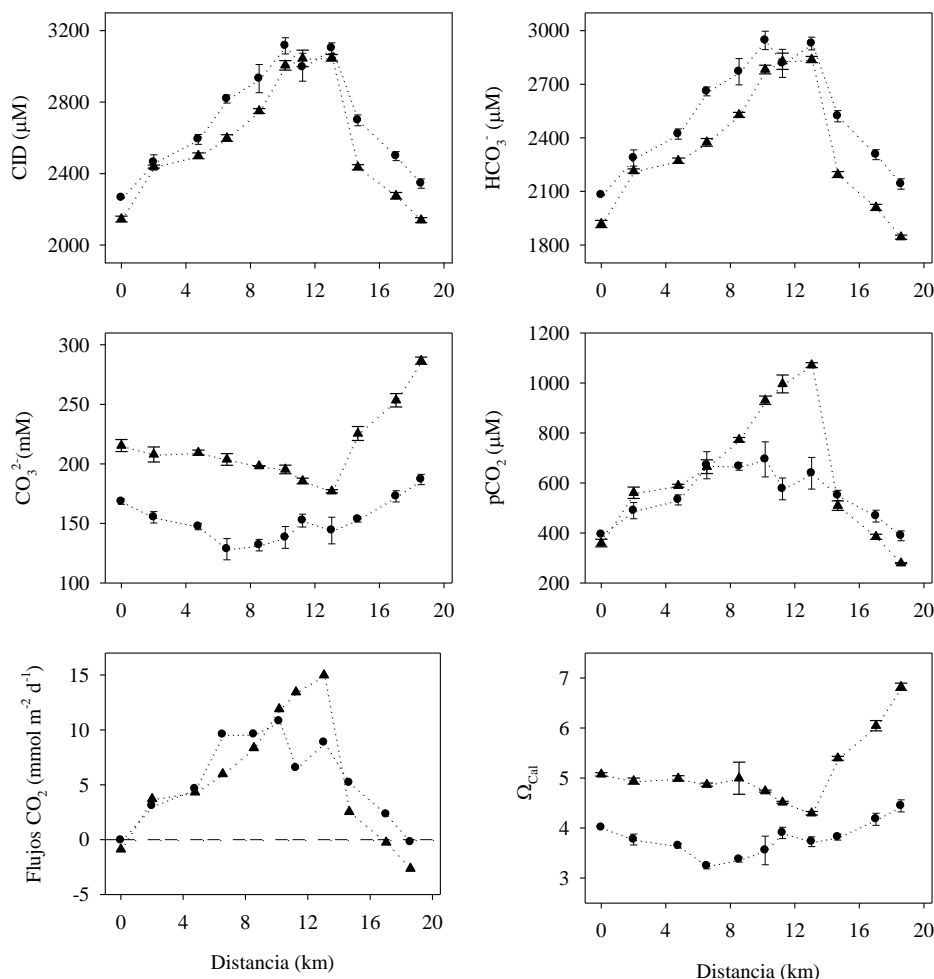


Figura 8. Variación respecto a la distancia a la desembocadura en el Atlántico de la concentración de carbono inorgánico disuelto (CID), la concentración de bicarbonato (HCO_3^-), la concentración de carbonato (CO_3^{2-}), la presión parcial de CO_2 en el agua ($p\text{CO}_2$), los flujos de CO_2 y el grado de saturación de la calcita (Ω_{Cal}) en el Caño de Sancti Petri. (● Invierno, ▲ Primavera).

Los flujos presentan valores negativos en ambos extremos del caño, los cuales son más intensos en primavera, poniendo de manifiesto la influencia de procesos fotosintéticos en las estaciones más externas. Se han obtenido flujos de hasta $-2,63 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en la estación 11 durante la primavera. Al igual que el caso del río Guadalete, aunque los extremos actúan como sumideros, en general, el caño de Sancti Petri se comporta como una fuente de CO_2 a la atmósfera.

Los valores de CID medidos en el Río San Pedro aumentan desde la desembocadura hacia el interior, mostrando el mismo comportamiento tanto en primavera como en invierno, con

valores más elevados en primavera (figura 9). En invierno se encuentra un valor máximo de 3017 μM , y de 3069 μM en primavera que coinciden con el punto de vertido de la piscifactoría situada en la parte alta del sistema, que es la que se considera principal fuente de materia orgánica y nutrientes al cauce (Tovar et al., 2000).

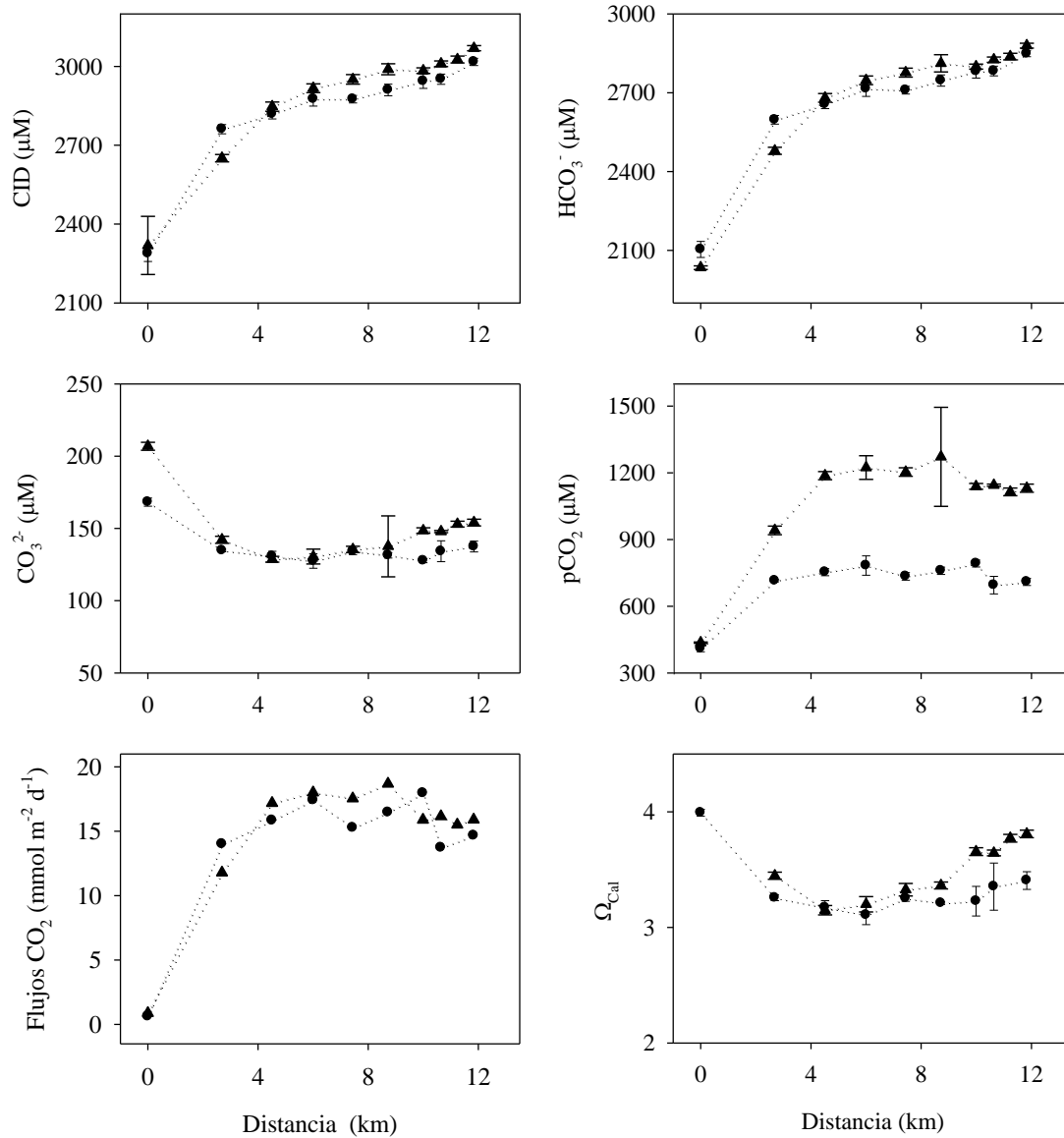


Figura 9. Variación respecto a la distancia a la desembocadura de carbono inorgánico disuelto (CID), la concentración de bicarbonato (HCO_3^-), la concentración de carbonato (CO_3^{2-}), la presión parcial de CO_2 en el agua (pCO_2), los flujos de CO_2 y el grado de saturación de la calcita (Ω_{Cal}) en el Río San Pedro (• Invierno, ▲ Primavera).

El comportamiento del CO_3^{2-} y Ω_{Cal} es similar a lo largo de todo el sistema. Tanto en primavera como en invierno los valores son muy similares en la zona central del cauce. En

ambas estaciones del año, se observa un valor máximo en la primera estación condicionada por el pH, con una concentración de CO_3^{2-} de 168 μM en invierno y de 206 μM en primavera, a partir del cual se produce una disminución, volviendo a aumentar ligeramente hacia el interior. De manera análoga a los otros dos sistemas, las aguas superficiales se encuentran sobresaturadas de carbonato cálcico.

Se han observado importantes variaciones estacionales de pCO_2 , con valores más elevados en primavera. Sin embargo, los flujos de CO_2 apenas presentan variaciones en los dos muestreos realizados. Este hecho, se debe a la diferente velocidad del viento medida en los dos muestreos (2,5 en invierno y 1,6 m s^{-1} primavera) que condiciona en gran medida el valor del flujo. pCO_2 y los flujos de CO_2 presentan el mismo comportamiento en invierno y en primavera. En la desembocadura del caño se observa un valor mínimo de pCO_2 de 410 μatm en invierno y de 436 μatm en primavera, a partir del cual los valores muestran un aumento acusado hasta la estación 4, tras la cual, los datos presentan un comportamiento más irregular. Los valores de pCO_2 obtenidos coinciden con los calculados en otro estudio realizado en este sistema (Visintini, 2012), siendo a su vez inferiores a los encontrados en estudios anteriores realizados en el mismo sistema por Ferrón et al. (2007) y de la Paz *et al.* (2008). Asimismo, los flujos con la atmósfera también son inferiores a los descritos por estos autores, debido a los menores valores de pCO_2 y a las bajas velocidades de viento en los 2 muestreos.

En la tabla 4 se presentan los valores medios de los flujos a la atmósfera de CO_2 para los 3 sistemas estudiados. A partir de una estimación de sus superficies, también se ha incluido un cálculo aproximado de las emisiones netas a la atmósfera para situaciones típica de invierno y primavera. Una primera cuestión que se observa es que todos los flujos son positivos, es decir, que estos sistemas se comportan como fuentes de gases invernadero a la atmósfera. Si se considera que estos sistemas tienen una escasa profundidad y que están afectados por importantes entradas de materia orgánica particulada cabe esperar que una parte importante del CO_2 se esté generando en los sedimentos superficiales. En este sentido, los estudios previos existentes muestran que la diagénesis de la materia orgánica en los sedimentos de la bahía de Cádiz es intensa. De hecho, los flujos bentónicos en distintas estaciones situadas en el Parque Natural Bahía de Cádiz varían entre 154 y 225 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ para el carbono inorgánico disuelto y entre 106 y 146 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ para el oxígeno (Forja et al., 2004). Estos valores son superiores a los propios flujos con la atmósfera, y se ha descrito que parte del carbono generado en el sedimento se exporta hacia zonas costeras adyacentes con las mareas

(Forja et al., 2001, 2003). Por otra parte, el cociente entre los flujos bentónicos de carbono inorgánico y oxígeno tiene un valor medio próximo a 1.5, que a su vez indica que gran parte de la materia orgánica se mineraliza mediante rutas anaeróbicas. A este respecto, el sulfato en el agua intersticial desaparece a profundidades comprendidas entre 15 y 20 cm en estaciones situadas en el extremo norte del caño de Sancti Petri (Forja et al., 1994). Para el río Guadalete no se dispone de información sobre los procesos diagenéticos de la materia orgánica en el sedimento y los flujos bentónicos, pero cabe esperar que también contribuyan en parte a las concentraciones de CO₂ en el agua.

Tabla 4. Valores medios de los flujos a la atmósfera de CO₂ para los 3 sistemas estudiados.

Sistema	Invierno		Primavera	
	Flujo (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Emisión (mol d ⁻¹)	Flujo (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Emisión (mol d ⁻¹)
Río Guadalete	1,40	2800	55,30	110600
Caño de Sancti Petri	5,47	42900	5,59	43800
Río San Pedro	13,99	5000	14,75	5300

Por otra parte, estos 3 sistemas reciben aportes de vertidos y drenajes de zonas de marismas que en gran medida pueden determinar las concentraciones de CO₂. Cabe destacar el elevado flujo medio en el río Guadalete durante la situación de primavera, que en gran parte puede estar debido a su elevado caudal como consecuencia de las intensas lluvias registradas en los días anteriores al muestreo. Es probable que este proceso haya producido una intensificación de la lixiviación de las rocas calcáreas de su cuenca. Si se exceptúa este valor, los flujos de CO₂ más elevados corresponden al río San Pedro, e indican que es el sistema más afectado, de los estudiados, por actividades antropógenicas, en este caso por los vertidos de piscifactorías. En comparación a los flujos descritos por Visintini (2012) para estos sistemas durante el verano, cabe destacar que los flujos medidos en invierno y primavera son sensiblemente menores (a excepción a los detectados en el río Guadalete durante la primavera), y es consecuencia de la pérdida de solubilidad del CO₂ con el aumento de la temperatura. En lo que se refiere a las emisiones netas, los valores más elevados se producen en el caño de Sancti Petri, si se obvia el muestreo de río Guadalete en primavera. Esta secuencia es consecuencia de las diferentes superficies que poseen estos sistemas.

Contribución de las bases orgánicas

La contribución de las bases orgánicas (CBO) a la alcalinidad total se presenta conjuntamente para los tres sistemas en la figura 10. En el río Guadalete, se observa como existe una mayor desviación de los datos en invierno. En los dos muestreos se aprecia un aumento de la CBO hacia el interior del río, con una dependencia lineal con la distancia a la desembocadura no significativa (r^2 de 0,30 en invierno y de 0,49 en primavera). El valor medio para invierno es de $171,5 \pm 59,2 \mu\text{M}$ y de $233,5 \pm 38,5 \mu\text{M}$ en primavera. En el caño de Sancti Petri, el comportamiento observado es diferente para los 2 muestreos. En invierno, pueden distinguirse dos tendencias: un primer tramo, desde la estación 1 a la 6, donde se produce un aumento de la contribución con la distancia a la desembocadura sur ($r^2 = 0,88$), y un segundo tramo, de la estación 7 a la 11, en el que se aprecia una disminución ($r^2 = 0,60$). Se encuentra un valor máximo de $321,8 \mu\text{M}$ en la zona central del caño en invierno, que coincide con los valores máximos encontrados de AT y CID, y que responde a una menor renovación de sus aguas y a los aportes de materia orgánica y nutrientes provenientes tanto del río Iro como de los caños secundarios. Una variación similar ha sido descrita en este sistema para el verano por Valiente (2012). En primavera CBO muestra una variación lineal ($r^2=0,93$) con la distancia a la desembocadura en el Atlántico. En esta segunda zona de estudio se han calculado unos valores medios de CBO de $276,2 \pm 39,7 \mu\text{M}$ en invierno y de $236,9 \pm 45,0 \mu\text{M}$ en primavera. En el río San Pedro no existe una tendencia bien definida. En primavera se puede observar un aumento de la CBO hacia el interior, disminuyendo a partir de la tercera estación y volviendo a aumentar en las últimas estaciones. En invierno se observa un descenso hasta zonas intermedias, aumentando en las estaciones finales. El valor medio calculado en invierno es de $281,9 \pm 24,4 \mu\text{M}$ y de $217,2 \pm 17,6 \mu\text{M}$ en primavera.

Los valores obtenidos en este estudio se encuentran en el intervalo de variación de CBO encontrados por Valiente (2012) en estos mismos sistemas costeros en situación de verano. Los valores de CBO estimados son superiores a los encontrados en otros sistemas costeros (Tabla 4) en los que la contribución varía entre 20 y $190 \mu\text{M}$. Únicamente nos encontramos valores superiores a $100 \mu\text{M}$ y próximos a los encontrados en los sistemas costeros de la Bahía de Cádiz, en la Bahía de San Diego, en el norte del Golfo de California (Hernández-Ayón et al., 2007) y en el estuario del río Satilla (Cai et al., 1998), con contribuciones máximas de 190, 109 y $115 \mu\text{M}$, respectivamente.

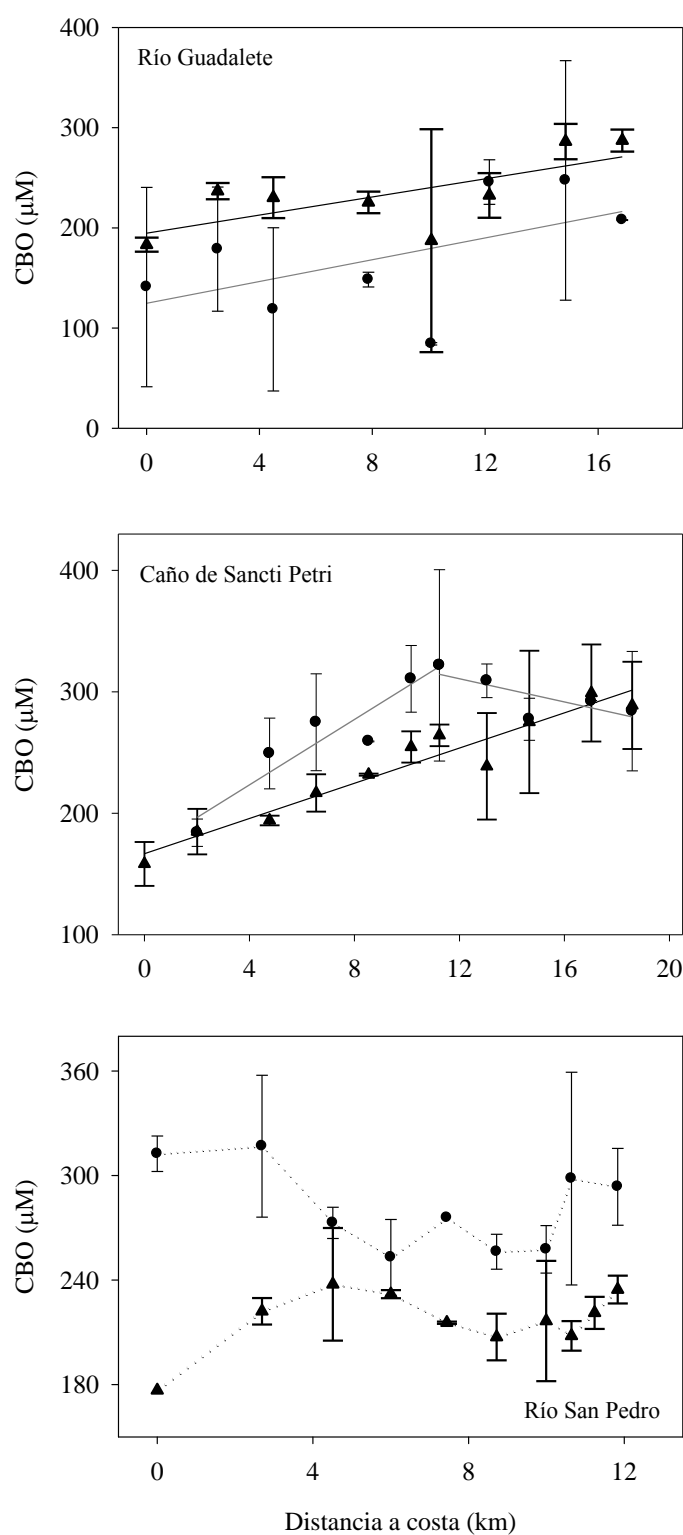


Figura 10. Comparación de la contribución de las bases orgánicas (CBO) a la alcalinidad total en invierno y primavera en los tres sistemas estudiados (• Invierno, ▲ Primavera).

Tabla 4. Intervalos de variación de la contribución de las bases orgánicas a la alcalinidad total (CBO) en diferentes sistemas costeros.

Sistema	CBO (μM)	Referencia
Estuario del río Satilla	20 - 115	Cai et al. (1998)
Estuario del río Altamaha	10 - 40	Cai et al. (1998)
Estuario del río Savannah	20 - 40	Cai et al. (1998)
Norte del Golfo de California	20 - 119	Hernández-Ayón et al. (2007)
Bahía de San Diego	100 - 190	Hernández-Ayón et al. (2007)
Bahía de San Quintín	20 - 75	Hernández-Ayón et al. (2007)
Bahía de Cádiz	111-254	Valiente (2012)
Bahía de Cádiz	84 - 322	Este estudio

Finalmente se ha estudiado la influencia de las bases orgánicas en la caracterización del sistema del carbono inorgánico en los sistemas estudiados durante las estaciones del año consideradas. Estos cálculos son solamente una aproximación, ya que dentro de la contribución de las bases orgánicas a la alcalinidad también se ha incluido de forma implícita la influencia que otros sistemas ácido-base tienen sobre AT. A este respecto, no se ha caracterizado el efecto de especies como el fosfato, silicato y amonio, que previsiblemente tienen concentraciones apreciables en los sistemas estudiados. Por esta razón, la discusión de los resultados obtenidos para las distintas variables asociadas al carbono inorgánico se ha realizado a partir de los datos sin corregir. En la tabla 5 se muestran los errores relativos medios sobre AT, CID, pCO_2 y flujos de CO_2 en cada sistema cuando no se realiza una corrección de AT teniendo en cuenta la presencia de las bases orgánicas.

En general, los errores que se comenten cuando no se corrigen AT, CID y pCO_2 son inferiores a un 6 %, a excepción de pCO_2 en el río Guadalete. Estos valores son similares a los encontrados por Valiente (2012) en estos sistemas durante el verano. Los flujos están sujetos a errores mayores, comprendidos entre el 10 y el 20 %. Se requiere estudios más rigurosos para precisar estas correcciones e identificar, en su caso, los grandes grupos de bases orgánicas presentes en el medio y su influencia sobre AT.

Tabla 5. Errores relativos medios de alcalinidad total (AT), carbono inorgánico disuelto (CID), presión parcial de CO₂ (pCO₂) y flujos de CO₂ (F)

Sistema	AT	CID	pCO ₂	F
Río Guadalete	4,7	4,3	12,5	18,4
Caño de Sancti Petri	5,7	5,9	5,8	20,5
Río San Pedro	5,6	5,8	5,1	10,9
Media	5,3	5,3	7,8	16,6

CONCLUSIONES

1. En general, los valores de la alcalinidad total, las concentraciones de carbono inorgánico disuelto y la presión parcial de CO₂ aumentan desde la desembocadura hacia el interior de los sistemas, a excepción del caño de Sancti Petri donde los valores más elevados se han encontrado en la parte central. Estas variaciones se han relacionado con la presencia de vertidos procedentes de plantas depuradoras y piscifactorías, así como con la posible importancia que puede tener los procesos de mineralización de la materia orgánica en los sedimentos superficiales.
2. Los tres sistemas estudiados, río Guadalete, el caño de Sancti Petri y Río San Pedro se comportan como fuentes de CO₂ a la atmósfera, con flujos medios de 28,3, 5,5 y 14,4 mmol m⁻² d⁻¹ de CO₂. Cabe destacar el elevado flujo obtenido en primavera para el río Guadalete (55,3 mmol m⁻² d⁻¹) que provoca que las emisiones desde este sistema sean mayores a las obtenidas en el caño de Sancti Petri, a pesar de la diferencia de superficies existente entre ambos sistemas.
3. La contribución media para las situaciones de invierno y primavera de las bases orgánicas a la alcalinidad total en los sistemas costeros del Parque Natural Bahía de Cádiz tiene un valor medio 236 ± 40 μM y sus valores son relativamente constantes tanto cuando se analizan las variaciones dentro de cada uno de ellos, como cuando se comparan entre sí. En general, se ha detectado un aumento de los valores de estas contribuciones hacia las zonas más internas de estos sistemas, con menor renovación de agua y que reciben materia orgánica de distintas fuentes (depuradora, red de drenaje de marismas o piscifactorías).

BIBLIOGRAFÍA

- Abril, G., Etcheber, H., Borges, A. V. y Frankignoulle, M., 2000. Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science* 330, 761-768.
- Algesten, G., Sobek, S., Bergström, A-K., Ågren, A., Tranvik, L.J., y Jansson, M., 2004. Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone. *Global Change Biology*, 10: 141-147.
- Borges, A.V., y Frankignoulle, M., 2002. Distribution of surface carbon dioxide and air-sea exchange in the upwelling system off the Galician coast. *Global Biogeochemical Cycles*, 16:
- Borges, A.V., y Frankignoulle, M., 2003. Distribution of surface carbon dioxide and air-sea exchange in the English Channel and adjacent areas. *Journal of Geophysical Research: Ocean*, 108:
- Cai, W. J., Wang, Y. C. y Hodson, R. E., 1998. Acid-base properties of dissolved organic matter in the estuarine waters of Georgia, USA, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 62: 473 - 483, doi: 10.1016/S0016-7037(97)00363-3.
- Campana, O., Rodríguez, A., y Blasco, J., 2005. Bioavailability of heavy metals in the Guadalete River Estuary (SW Iberian Peninsula). *Ciencias Marinas*, 31: 135-147
- Canfield, D.E., 1993. Organic matter oxidation in marine sediments. En: *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change* (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 14: 333-363.
- Carini, S., Weston, N., Hopkinson, G., Tucker, J., Giblin, A. y Vallino, J., 1996. Gas exchanges rates in the Parker river estuary, Massachusetts. *Biological Bulletin*, 191: 333-334.
- De la paz, M., 2007. Variabilidad Espacio-Temporal del Carbono Inorgánico en Zonas Costeras. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz. 204pp.
- De la Paz, M., Forja, J.M. y Gómez-Parra, A. 2008. Variability of the partial pressure of CO₂ in a shallow coastal system affected by intensive aquaculture activities (Bay of Cadiz, SW Iberian Peninsula). *Marine Chemistry*, 110: 195-204
- Dickson, A.G. y Riley, J.P., 1979. The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base.I. The ionic product of water (K_w). *Marine Chemistry*, 7: 89-99.
- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research*, 28: 609-623.
- Dickson, A.G y Millero, F.J, 1987. A comparison of the equilibrium constants for dissociation of carbonic in sea water media. *Deep Sea Research*, 34:1744-1743.
- Dickson, A.G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep Sea Research*, 37: 755-766.
- Ferrón, S., Ortega, T., Gómez-Parra, A. y Forja, J., 2007. Seasonal study of dissolved CH₄, CO₂ and N₂O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain). *Journal of Marine Systems*, 66: 244-257.
- Forja, J.M., Blasco, J., y Gómez-Parra, A., 1994. Spatial and seasonal variations of "in situ" benthic fluxes in the Bay of Cadiz (SW Spain). *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, 39:127-141.
- Forja, J. M., Ortega, T., DelValls, T. A. y Parra, A. G., 2001. Influence of benthic regeneration on the biogeochemical cycle of CO₂ in littoral ecosystems *Ciencias Marinas*, septiembre, año/vol. 27, número 003 Universidad Autónoma de Baja California Ensenada, México. *Ciencias Marinas*, 27: 311-333.

- Forja, J., Ortega, T., Ponce, R., De la Paz, M., Rubio, J., Gómez-Parra, A. y San Pedro, C. R., 2003. Transporte con las mareas de carbono inorgánico y nutrientes en una marisma litoral (Bahía de Cádiz, SO de España) Tidal transport of inorganic carbon and nutrients in a coastal salt marsh (Bay of Cádiz, SW Spain). *Ciencias Marinas*, 29: 469-481.
- Forja, J. M., Ortega, T., DelValls, T. A. y Gómez-Parra, A., 2004. Benthic fluxes of inorganic carbon in shallow coastal ecosystems of the Iberian Peninsula. *Marine Chemistry*, 85: 141-156.
- Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., Libert, E. y Théate, J. M., 1998. Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science*, 282: 434-436.
- Gattuso, J. P., Frankignoulle, M. y Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29: 405-434.
- Gattuso, J. P., y Hansson, L., 2011. Ocean acidification: background and history. *Ocean acidification*. Oxford University Press, New York, 1-20.
- Gibbs, R.J., 1981. Sites of the rivers derived sedimentation in the ocean. *Geology*, 9: 77-80.
- González, C.J., Álvarez, O., Reyes, J. y Acevedo, A., 2010. Two-dimensional modeling of hydrodynamics and sediment transport in the San Pedro tidal creek (Cadiz Bay): Morphodynamical implications. *Ciencias Marinas*, 36: 393-412.
- Goyet, C. y Brewer, P.G., 1993. Biochemical Properties of the Oceanic Carbon Cycle. *Modeling Oceanic Climate Interaction*. NATO ASI Series, 11: 271-297.
- Hernández-Ayon, A., Zirino., Dickson, A.G., Camiro-Vargas, T., y Valenzuela-Espinoza E., 2007. Estimating the contribution of organic bases from microalgae to the titration alkalinity in coastal seawaters. *Limnol. Oceanogr. Methods*, 5: 225-232.
- Houghton, J.T., Meira Filho, L.G, Griggs, D.J. y Noguer, M., 1997. Implications of Proposed CO₂ Emissions Limitations. IPCC, Geneva, Switzerland.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2001. Climate change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2007a. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2007b: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp.
- Kempe, S., Pettine, M. y Cauwet, G., 1991. Biogeochemistry of European rivers. *Biogeochemistry of major world rivers*. Wiley, 169-211.
- Kim, H-C. y Lee, K., 2009. Significant Contribution of dissolved organic matter to seawater alkalinity. *Geophysical research letters*, 36. L20603, doi:10.1029/2009GL040271
- Lueker, T.J., A.G. y Keeling, C.D., 2000. Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for k_1 and k_2 : validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*, 70: 105-119.
- Mackenzie, F.T., 1999. Global Biogeochemical Cycles and the Physical Climate System. Global Change Instruction Program, University Corporation for Atmospheric Research (UCAR), Boulder, Colorado.
- Mantoura, R. F. C., Martin, J. M. y Wollast, R., 1991. Ocean margin processes in global change: report of the Dahlem Workshop on Ocean Margin Processes in Global Change, Berlin, 1990, March 18-23 (Vol. 9). John Wiley & Sons.
- Millero, F.J., 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 661-677.

- Mucci, A., 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, 283: 780-799.
- Muller, F.L.L. y Bleie, B., 2008. Estimating the organic acid contribution to coastal seawater alkalinity by potentiometric titrations in a closed cell. *Analytica Chimica Acta*, 619:183-191.
- Ortega, T., Ponce, R., Forja, J. y Gómez-Parra, A., 2005. Fluxes of dissolved inorganic carbon in three estuarine systems of the Cantabrian Sea (north of Spain). *Journal of Marine Systems* 53, 125-142.
- Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hoegh-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., Shepherd, J., Turley, C., Watson, A., Heap, H., Banes, R. y Rachel, Q., 2005. Ocean Acidification due to Increasing Atmospheric Carbon Dioxide. Policy document 12/05, The Royal Society, London.
- Raymond, P. A., Bauer, J. E y Cole, J. J., 2000. Atmospheric CO₂ evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary. *Limnology and Oceanography*, 1707-1717.
- Riley, J.P. y Skirrow, G., 1965. *Chemical Oceanography*. Academic Press, Inc 712p.
- Sabine, C.L., Feely, R.A., Gruber, N., Key, R.M., Lee, K., Bullister, J.L., Wanninkhof, R., Wong, C.S., Wallace, D.W.R., Tilbrook, B., Millero, F.J., Peng, T.H., Kozyr, A., Ono, T., y Rios, A.F., 2004. The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂. *Science*, 305: 367-371.
- Sarmiento, J.L. y Gruber, N., 2002. Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today*, 55: 30-36.
- Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, 288: 260-263.
- Sulzman, E.W., 2000. *The Carbon Cycle*. Global Change Instruction Program, University Corporation for Atmospheric Research (UCAR), Boulder, Colorado.
- Tovar, A., Moreno, C., Manuel-Vez, M. P. y García-Vargas, M., 2000. Environmental implications of intensive marine aquaculture in earthen ponds. *Marine pollution bulletin* 40, 981-988.
- Valiente, S., 2012. Influencia de las bases orgánicas sobre la cuantificación de la alcalinidad total en el agua del mar de sistemas de elevada productividad primaria. Tesis de Master. Universidad de Cádiz.
- Vidal, J. y Tejedor, B., 2005. Study of the dynamic behaviour of the Sancti Petri Channel, southwest coast of Spain. *Ciencias Marinas*, 31: 617-626.
- Visintini, N.S., 2012. Flujos de CO₂, CH₄ y N₂O en la interfase agua-atmósfera en el parque natural bahía de Cádiz en una situación de verano. Tesis de Máster. Universidad de Cádiz.
- Wanninkhof, R. y Feely, R.A., 1998. fCO₂ dynamics in the Atlantic South Pacific and South Indian Ocean. *Mar. Chem.*, 60: 15-31.
- Weiss, R. F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2: 203-215.
- Wollast, R., 1991. The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks. *Ocean Margin Processes in Global Change*. Chichester, U.K., Wiley and Sons, pp: 365-381.
- Wollast, R., 1998. Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. *The sea*, 10: 213-252.